

## Влияние бора на особенности структуры и свойства кристаллов ниобата лития

Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, Р.А. Титов, М.Н. Палатников

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», 184209 Апатиты, Россия  
e-mail: n.sidorov@ksc.ru*

Легирование металлическими примесями (Zn, Mg, Sc...) на данный момент является наиболее распространенным методом повышения оптической стойкости кристаллов ниобата лития. В то же время, в последние годы особое внимание уделяется влиянию неметаллических примесей на процессы кристаллизации, структуру и оптические характеристики кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ . Причем, показано, что при легировании неметаллами существенное изменение свойств кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  происходит при концентрациях легирующей добавки на порядки меньших, чем при легировании металлическими примесями. Неметаллические катионы, обладают иными, чем металлические катионные примеси механизмами химической связи и, как следствие, другими механизмами влияния на физические характеристики системы кристалл-расплав. Они не способны входить в кислородные октаэдры  $\text{O}_6$  структуры кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . По этой причине исследования влияния неметаллических катионов на структуру и физические характеристики монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  ранее практически не проводились. Однако полученные нами экспериментальные и расчетные данные свидетельствуют о том, что введение неметаллических элементов в шихту ниобата лития приводит к заметному изменению дефектной структуры и некоторых практически значимых физических характеристики расплава и кристалла.

В данной работе методами оптической микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), лазерной коноскопии, оптической спектроскопии, оптической и атомно-силовой микроскопии, фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС), ИК- спектроскопии в области валентных колебаний ОН-групп а также компьютерного моделирования, выполнены сравнительные исследования номинально чистых стехиометрических и конгруэнтных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , а также номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ , выращенных из шихты различного генезиса, легированной неметаллическим элементом бором. По характеристикам ФИРС для всех исследованных кристаллов выполнена количественная оценка напряженностей фотовольтаического и диффузионного полей. Показано, что величина диффузионного поля, отвечающего за диффузионный механизм переноса заряда, в кристалле  $\text{LiNbO}_3\text{:B}$  имеет промежуточное значение между величинами диффузионных полей в кристаллах конгруэнтного и стехиометрического состава и зависит от концентрации бора в шихте. При этом кристаллы  $\text{LiNbO}_3\text{:B}$  по сравнению со стехиометрическим кристаллом, отличаются меньшим углом раскрытия индикатрисы ФИРС, также зависящим от концентрации бора в шихте. Ширина запрещенной зоны кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:B}$  соответствует значению для стехиометрического кристалла, но при этом кристаллы  $\text{LiNbO}_3\text{:B}$  отличаются большей оптической однородностью. Показано, что расположение в структуре ОН-групп в кристаллах  $\text{LiNbO}_3\text{:B}$  более упорядочено, чем в конгруэнтном кристалле. Таким образом, применение для выращивания номинально чистых кристаллов ниобата лития расплава, структурированного неметаллическим элементом бором, позволяет регулировать особенности вторичной структуры, оптическую однородность, величины фотоэлектрических полей и ширину запрещенной зоны в кристалле.

Исследованы макро-, микроструктура кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:B}$  (0.55-1.24 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), выращенных из шихты с различной концентрацией бора, полученной методом твердофазного синтеза-грануляции и методом гомогенного легирования с использованием прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B}$ . Показано, что бор, как химически активный элемент, оказывает

сильное влияние на структуру расплава, делая его более однородным и вязким и изменяет размер и структуру кластеров в расплаве, что приводит к существенному изменению вторичной структуры (подрешетки дефектов) и свойств кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ , по сравнению с номинально чистыми кристаллами ниобата лития. Для кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:B}$  наблюдается заметное увеличение температуры плавления ( $1264^\circ\text{C}$ ) по сравнению с номинально чистым кристаллом ниобата лития конгруэнтного состава ( $1257^\circ\text{C}$ ). Установлено, что для успешного выращивания оптически и структурно однородных кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:B}$  концентрация бора не должна превышать  $\sim 0.12$  мас. % в расплаве. При этом концентрация бора в выращенном кристалле  $\text{LiNbO}_3\text{:B}$  составляет  $\sim 10^{-3}$ - $10^{-5}$  мас. %, что соответствует следовым количествам других примесей.

Расчетами установлено, что элемент бор может в следовых количествах встраиваться в грани кислородных тетраэдров кристаллической структуры  $\text{LiNbO}_3$ , граничащие с литиевым или с вакантным кислородными октаэдрами, либо встраиваться в кислородную плоскость, разделяющую кислородно-октаэдрические слои. Следовые количества бора в структуре кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ , по-видимому, подчиняясь определённым механизмам встраивания в кислородные тетраэдры, подобно пороговым механизмам для легирующих металлов, приносят в систему дополнительный положительный заряд, тем самым предотвращая образование точечных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . С другой стороны, встраиваясь в кислородные тетраэдры, бор заметно искажает анионный каркас структуры кристалла, изменяя длины О-О связей и изменяет поляризуемость кислородно-октаэдрических кластеров  $\text{MeO}_6$ , которая определяет нелинейно-оптические свойства кристалла. Причем, при искажении октаэдров  $\text{O}_6$  одновременно происходит упорядочение структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси.

Таким образом, в работе впервые сформулирован новый подход к получению номинально чистых монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , по составу и, отчасти, по структуре приближающихся к стехиометрическим, когда составляющая флюса в следовых количествах оказывает многоэтапное и комплексное влияние на структурные и оптические свойства монокристаллов. Полученные результаты позволяют расширить понятие «легирование». Под легированием, как правило, подразумевают введение непосредственно в структуру кристалла в заметном количестве легирующих добавок с целью изменения физических свойств материала. Несмотря на высокое содержание элемента бора в шихте (до 2.0 мол. %), его концентрация в кристалле находится на уровне следовых количеств, т.е. на порядки ниже концентрации легирующих металлических добавок. Причем ион  $\text{B}^{3+}$  находится в тетраэдрических пустотах структуры, но при этом существенно искажает кислородные октаэдры  $\text{O}_6$  структуры. Кроме того, оксидные соединения бора, как сильные комплексообразователи и растворители, оказывают заметное влияние на структуру и физические характеристики расплава, а, следовательно – на структуру выращенного кристалла. Определенным образом структурируя расплав, примесь бора уменьшает количество дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и, вероятно, снижает содержание неконтролируемых примесей, тем самым, понижает эффект фоторефракции в монокристалле, повышает его структурную и оптическую однородность. Этот подход позволяет путем направленного структурирования расплава получать номинально чистые кристаллы  $\text{LiNbO}_3$ , обладающие такими же свойствами, как и легированные кристаллы, но по упорядочению структурных единиц катионной подрешетки и дефектам  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  приближающиеся к кристаллу стехиометрического состава. В то же время монокристаллы  $\text{LiNbO}_3\text{:B}$  обладают существенно меньшим эффектом фоторефракции, чем стехиометрические кристаллы. При этом степень «возмущения» октаэдров  $\text{O}_6$  и фоторефрактивные свойства кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:B}$  можно варьировать, используя различные методы легирования шихты.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90025).